

© 1991 г.

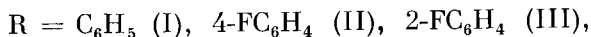
*Д. Б. Киреев, В. П. Соловьев, О. А. Раевский,
Л. А. Чепалова, В. К. Брель, И. В. Мартынов*

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ 2-ФТОР-2-ХЛОР-2-НИТРОАРИЛЭТАНОЛОВ С ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ И АЦЕТОНОМ

Методами ИК-спектроскопии и микрокалориметрии изучены равновесные реакции образования Н-связи ряда 2-хлор-2-фтор-2-нитроарилэтанолов с ацетоном и гексаметилфосфортриамидом в растворе CCl_4 . Установлена стехиометрия образующихся Н-комплексов и предложена их вероятная структура. Получены термодинамические параметры изученных реакций.

Изучение равновесий в растворах с образованием Н-комплексов соединениями с несколькими центрами связывания представляет собой весьма сложную задачу. Наиболее часто при изучении Н-комплексов используются спектральные методы и калориметрия [1]. В случае спектральных методов существуют трудности отнесения полос и разделения контуров в спектрах полифункциональных реагентов и образующихся Н-комплексов. В случае калориметрии локализируются центры координации, а следовательно, неоднозначны модели процесса.

В настоящей работе нами были привлечены методы калориметрического титрования и ИК-спектрофотометрии для изучения водородной связи 2-фтор-2-хлор-2-нитроарилэтанолов (I)–(V) с



Получены данные о теплотах реакций образования водородной Н-связи спиртов (I)–(V) с (VI) и (VII) и о положении полос в ИК-спектрах для функциональных групп, участвующих во внутри- и межмолекулярных Н-связях. Установлена стехиометрия образующихся комплексов, рассчитаны ΔH , ΔS , ΔG и $\lg K$ реакций комплексообразования (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоты регистрировали на калориметре с изотермической оболочкой ЛКВ-2107/112 по методике калориметрического титрования. Растворы соединений (I)–(V) в CCl_4 титровали растворами гексаметилфосфортриамида и ацетона в CCl_4 . Соединение (V)

Термодинамические функции взаимодействия спиртов (I)–(V) с ГМФТА
и ацетоном в CCl_4
(ΔH , ΔG , кДж/моль, ΔS , Дж/(моль·К))

Донор протона	ГМФТА						
	равно- сие *	lg K **	$-\Delta H$ **	$-\Delta S$ ***	$-\Delta G$	$-E_i$	$-C_i$
(I)	1	3,75	25,0	12,1	21,4	0,77	1,16
	2	2,18	14,2	5,9	12,4		
(II)	1	4,26	25,6	4,3	24,3	0,79	1,32
	2	2,44	15,8	6,2	13,9		
(III)	1	3,78	26,7	17,2	21,6	0,83	1,17
	2	2,33	1,8	-38,7	13,3		
(IV)	1	3,19	29,5	37,9	18,2	0,91	0,97
	2	1,87	9,9	-2,6	10,7		
(V)	3	0,22	11,0	32,4	1,3	1,14	2,61
	1	4,08	29,7	21,5	23,3		
2	2,18	10,5	-6,5	12,4			

Донор протона	Ацетон							
	эксперимент				расчет			
	lg K	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$-\Delta G$	lg K	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$-\Delta G$
(I)	1,02	21,1	51,3	5,8	1,11	16,4	33,8	6,3
(II)	1,15	20,5	46,8	6,6	1,26	16,8	32,3	7,2
(III)	0,62	20,0	55,2	3,5	1,12	17,7	38,0	6,4
(IV)	****				0,93	19,4	47,3	5,3
(V)	1,13	22,2	52,8	6,4	1,21	19,6	42,2	6,9

* Равновесия: 1. $A+B \rightleftharpoons AB$, где А — акцептор электрона, В — донор электрона. 2. $AB + B \rightleftharpoons A_2B$. 3. $A \rightleftharpoons A_i$ где A_i — соединение с внутримолекулярной Н-связью.

** Дисперсии параллельных опытов в определении lg K и ΔH составили $\pm 0,15$ и ± 2 кДж/моль соответственно.

*** ΔS рассчитано по II началу термодинамики.

**** Теплоты реакций за пределами чувствительности калориметра.

растворяли и титровали в растворах C_6H_6 вследствие низкой растворимости спирта (V) в CCl_4 . ИК-спектры были получены на приборах «Bruker IFS-113» и «Perkin-Elmer 283-B» с использованием кювет толщиной 1,0 мм с окошками из CaF_2 . Концентрация спиртов составляла 0,08–0,20 моль/л, а концентрации титрантов (электронодоноров) — 0,20–0,30 моль/л для $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ и 0,49–0,75 моль/л для ацетона. Расчет термодинамических функций комплексообразования проводили с использованием алгоритмов [2–4].

CCl_4 и Me_2CO подвергали осушке над молекулярными ситами 4 А, а затем перегоняли. $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ сушили над СаО и СаН₂, а затем дважды перегоняли в вакууме над СаН₂. Соединения (I)–(V) получали аналогично синтезу алифатических спиртов в [5], отличия заключались во временах реакций. Физико-химические свойства исследуемых соединений и времена проведения реакций представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования (I)–(V) спектральными методами показали, что помимо протонов гидроксильных групп, центрами Н-связывания являются, как и предполагалось, атом О группы ОМе в (IV) и один из атомов О гидроксидных групп в (V). Для данного ряда соединений νOH 3620 см^{-1} для (I)–(IV) и 3585 см^{-1} для (V). В спектрах раствора (V) делением экспериментальных контуров на лоренцовские составляющие кроме полос, соответствующих валентным колебаниям свободных ОН-групп, была выделена полоса при 3555 см^{-1} , а в спектрах (IV) — 3513 см^{-1} . Соотношение интенсивностей исходных полос и полос, образующихся при взаимодей-

Физико-химические характеристики синтезированных

Соединение	Время реакции	Выход, %	Т. кип., К ($p \cdot 10^2$, Па)	d_4^{20}	n_D^{20}	Брутто-формула
(I)	10	64,5	374 (2)	1,3726	1,5264	$C_8H_7ClFNO_3$
(II)	12	38,5	370 (2,7)	1,4973	1,5087	$C_8H_6ClF_2NO_3$
(III)	12	34,9	356 (2,7)	1,4827	1,4466	$C_8H_6ClF_2NO_3$
(IV)	12	22,9	410 (2,7)	1,4226	1,4672	$C_9H_9ClFNO_4$
(V)	3	46,7	389 (2,7)	1,6192	1,4226	$C_9H_5ClFNO_4$

вии с донорами электронов, не изменялось при разбавлении растворов (IV) и (V) в широком интервале концентраций, что характерно для образования внутримолекулярной Н-связи. По $\Delta\nu_{OH}$ при помощи эмпирической формулы [6]

$$\Delta H = -4,184 \sqrt{0,1 \Delta\nu_{OH}} \quad (1)$$

можно оценить энтальпии образования водородной связи. Для (IV) и (V) они составили соответственно $-7,3$ и $-13,4$ кДж/моль. Следует также отметить, что в качестве центра связывания может рассматриваться нитрогруппа каждого из соединений (I)–(V). Образование внутримолекулярной Н-связи $OH \dots O_2N$ было установлено для 2-фтор-2-хлор-2-нитроэтанола по изменению $\Delta\nu$ симметричных валентных колебаний NO_2 при введении в раствор сильного электронодонора (VI). Изменение $\Delta\nu_{NO_2}$, вероятнее всего, обусловлено разрывом Н-связи $OH \dots O_2N$ в результате конкуренции со стороны (VI). Имеются также данные о наличии таких связей в ряде нитроэтанолов [7]. Вероятно, то же происходит и в растворах (I)–(V), однако прочность такой связи невелика ($-\Delta H_{обр} < < 5$ кДж/моль). Таким образом, можно сделать вывод, что разрыв внутримолекулярных Н-связей $OH \dots OMe$ в (IV) и $OH \dots OH$ в (V) при образовании водородной связи с (VI) и (VII) может вызывать значительный эндотермический эффект, который следует учитывать при расчетах термодинамических величин.

По данным калориметрического титрования проводилось моделирование равновесий в растворах [8]. Достоверность модели сложного равновесного процесса контролировали по ряду статистических параметров, таких, как R -фактор Гамильтона, стандартное отклонение, средняя относительная ошибка и др., а также анализом остатков [8, 9]. Решение прямой равновесной задачи, т. е. расчет равновесных концентраций, проводили в итерационной процедуре поиска оценок $\lg b_i$ и ΔH_i с привлечением сингулярного разложения [10] симметричной матрицы якобиана [2], составленной из стехиометрических коэффициентов. Расчеты проводили с привлечением алгоритма типа Монте-Карло [3], нечувствительного к корреляциям в данных. При расчетах равновесий в системе (IV) + (VI) в модель равновесного процесса было включено равновесие с реализацией

соединений и время проведения реакций

Вычислено Найдено, %			ИК-спектр, ν , cm^{-1}		Спектр ЯМР	
С	Н	N	ОН	NO ₂	δ_F , м.д. (J, Гц)	δ_H , м.д.
43,74	3,20	6,38	3500	1600	-15,7 д (11,9)	7,31 м (5H, C ₆ H ₅)
43,76	3,23	6,32		1320	-26,95 д (19,2)	5,32 м (1H, CH)
40,42	2,53	5,89	3480	1580	-15,26 д (12,5)	4,15 м (1H, OH)
40,59	2,58	5,85		1325	-28,0 д (19,8)	7,58 м, 7,31 м (4H, C ₆ H ₄)
40,42	2,53	5,89	3490	1580	-34,1 м (F-Ph)	6,33 м (1H, OH)
40,59	2,58	5,85		1310		5,67 м (1H, CH)
43,29	3,65	5,61	3450	1570	-15,39 д (12,9)	7,36 м, 6,97 м (4H, C ₆ H ₄)
43,22	3,75	5,54		1310	-26,3 д (21,2)	5,72 д, 6,33 д (1H, CH)
20,75	2,88	8,07	3350	1580	-14,5 м (10)	4,68 (1H, OH)
20,71	2,86	8,09		1330	-24,8 м (20)	5,36 м, (2H, 2OH)
						5,36 м, 5,08 м, (1H, CH)
						4,04 м (2H, CH ₂)

внутримолекулярной Н-связи. Учитывали также то, что обе неподеленные электронные пары атома О фосфорильной группы (VI) способны участвовать в образовании Н-связи [11], поэтому нами рассчитывалось комплексобразование с присоединением к (VI) как одной, так и двух молекул протодонора.

Таким образом, наиболее вероятным для данной системы является процесс с тремя равновесиями ($A \rightleftharpoons A_i$, $A + B \rightleftharpoons AB$, $AB + A \rightleftharpoons A_2B$). Аналогичная ситуация ожидалась и для системы (V) + (VI), однако в данном случае внутримолекулярная Н-связь не была выявлена при расчетах термодинамических функций. Для модели ($A + B \rightleftharpoons AB$, $AB + A \rightleftharpoons A_2B$), принятой за наиболее достоверную, R-факторы в расчетах параллельных опытов с различными стартовыми концентрациями составили 1,9 и 0,85%, а для альтернативных моделей ($A \rightleftharpoons A_i$, $A + B \rightleftharpoons AB$, $AB + A \rightleftharpoons A_2B$), ($A + B \rightleftharpoons AB$, $AB + B \rightleftharpoons AB_2$) и ($A + B \rightleftharpoons AB$) они были порядка 20—30%. Стехиометрия образующихся комплексов, рассчитанные энтальпии, энтропии и энергии Гиббса комплексобразования (I)—(V) с (VI) и (VII) представлены в табл. 1. Значения термодинамических функций для систем (I)—(V) с (VII) рассчитывали по модели ($A + B \rightleftharpoons AB$), которая лучше других удовлетворяла статистическим критериям, т. е. не удается обнаружить равновесие $AB + A \rightleftharpoons A_2B$, так как (VII) является слабым донором электронов.

Данные табл. 1 указывают на высокую протодонорную способность соединений (I)—(V) в ряду алифатических спиртов. Так, для системы этанол + (VI) в CCl_4 имеются следующие данные по термодинамическим характеристикам образования комплексов со стехиометрией 1 : 1: $\Delta H = -19,8$ кДж/моль, $\Delta G = -8,45$ кДж/моль, $\Delta S = -38,2$ Дж/(моль·К), $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})$ также является более слабым донором протонов и для него те же показатели составляют $\Delta H = -23,1$ кДж/моль, $\Delta G = -16,9$ кДж/моль, $\Delta S = -21,1$ Дж/(моль·К) [12]. Обращает на себя внимание незначительный отрицательный вклад энтропии в логарифмы констант связывания 1 : 1 (величина $\Delta S/R \cdot \ln 10$) соединения (II) с электронодонорами. Это обуславливает высокие константы равновесия ($A + B \rightleftharpoons AB$) для (II) в ряду изученных спиртов. Следует заметить, что для спирта (III), также имеющего в качестве заместителей два атома F, но в отличие от (II) в бензольном кольце фтор находится не в пара-, а в орто-

положении, $\lg K$ существенно ниже, так как, вероятно, в последнем случае атом фтора создает стерические затруднения для комплексообразования.

С целью проверки, так называемого «правила факторов» для расчета констант равновесия, энтальпий, энтропий и свободных энергий при образовании водородных связей в растворах, нами вычислены при помощи этого правила значения термодинамических функций взаимодействия соединений (I)–(V) с ацетоном по формулам

$$\Delta H = \Delta H_{11} E_i E_j, \quad \Delta G = \Delta G_{11} C_i C_j$$

$$\Delta H_{11} = -22,45 \text{ кДж/моль (в CCl}_4\text{)}, \quad \Delta H_{11} = -18,1 \text{ кДж/моль (в C}_6\text{H}_6\text{)}$$

$$\Delta G_{11} = -5,46 \text{ кДж/моль (в CCl}_4\text{)}, \quad \Delta G_{11} = -2,65 \text{ кДж/моль (в C}_6\text{H}_6\text{)}$$

$$E_j \text{ (VI)} = 1,44 \pm 0,17, \quad C_j \text{ (VI)} = 3,37 \pm 0,12$$

$$E_j \text{ (VII)} = 0,95, \quad C_j \text{ (VII)} = 1,00$$

Величины электронодонорных факторов (VI) и (VII) рассчитаны по данным [13, 14]. Значения рассчитанных термодинамических функций приведены в табл. 1. Для реакций с участием соединений (I), (II) и (V) эти значения удовлетворительно (с относительной ошибкой в пределах 16–17%) предсказывают термодинамические величины, рассчитанные по данным калориметрического эксперимента, но для спирта (III) значение $\lg K$ более чем на 80% ниже рассчитанного по «правилу факторов», а для реакции с участием (IV) $\lg K$ и ΔH не удалось оценить, так как регистрируемые теплоты реакций недостаточны для достоверного расчета термодинамических функций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раевский О. А., Соловьев В. П., Григорьев В. Ю. Термодинамика водородной связи фенолов с органическими основаниями // ИФАН АН СССР, 1988. 83 с. Деп. в ВНИТИ 03.02.1988. № 1001 — В88 // РЖХим. 1988. 11Б3041.
2. Новиков В. П., Раевский О. А. // Изв. АН СССР. 1983. № 6. С. 1336.
3. Химмельблау Д. М. // Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. С. 448.
4. Conley W. // Int. J. Math. Educ. Sci. Technol. 1981. V. 12. P. 609.
5. Брель В. К., Чепанова Л. В., Картавецва Н. Ф., Мартынов И. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 4. С. 993.
6. Иогансен А. В. // Теорет. и эксперим. химия. 1971. Т. 7. Вып. 3. С. 302.
7. Giguere P. A., Kawamura T. // Canad. J. Chem. 1971. V. 49. P. 3815.
8. Meloun M., Havel J. // Computation of solution equilibria. Brno: Univ. J. E. v Brne, 1985. P. 184.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. // Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. С. 360.
10. Форсайт Д. Ж., Малькольм М., Моулер К. // Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980.
11. Григорьев В. Ю., Соловьев В. П., Раевский О. А. и др. // Журн. общей химии. 1988. Т. 58. № 4. С. 761.
12. Kuorio R., Kivinen A., Murto J. // Acta Chem. Scand. 1976. V. A31. № 1. P. 1.
13. Kuorio R. // Acta Chem. Scand. 1977. V. A31. № 5, P. 369.
14. Jarva M. // Acta Univ. Oul. 1978. V. A64. chem. 5. P. 1.

Институт физиологически активных веществ
Академии наук СССР, Черноголовка

Поступило
4.XI.1989